

УДК 530.145

АНАЛИЗ СПЕКТРА ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ПЕРВОЙ ГЕКСАДЫ МОЛЕКУЛЫ $H_2^{32}S$:

ПОЛОСА $4\nu_2$

Фанцэ Чжан

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. О.Н. Уленев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: 1946529618@qq.com

THE HIGH-RESOLUTION ANALYSIS OF THE FIRST HEXAD OF $H_2^{32}S$: $4\nu_2$ BAND

Fangce Zhang

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.N. Ulenikov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: 1946529618@qq.com

Abstract. The high-resolution infrared spectra of the $H_2^{32}S$ molecule were recorded with a Bruker IFS 125 HR Fourier transform interferometer in the region of the first hexad. In the present study, high resolution analysis was carried out for the $4\nu_2$ band. Around 400 transitions were assigned in the experimental spectra with the maximum values of quantum numbers $J^{max.}/K_A^{max.} = 17/8$ and 132 upper energy levels were obtained. The weighted fit of experimentally obtained energy levels was made with the Hamiltonian model, which takes into account the resonance interactions between the studied vibrational states. As the result, a set of 28 fitted parameters was obtained which reproduces the original experimental data with the $d_{rms} = 3.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Введение. H_2S является одним из важнейших химических соединений, которое используется в научных исследованиях в таких областях как химия, астрофизика, лазерная физика и т.д. Исследование спектров высокого разрешения сероводорода имеет важное значение для планетологии. Как следствие, в течение многих лет проводятся спектроскопические исследования данной молекулы в микроволновой, субмиллиметровой и инфракрасной областях (см., например, [1, 2] и литературные ссылки там).

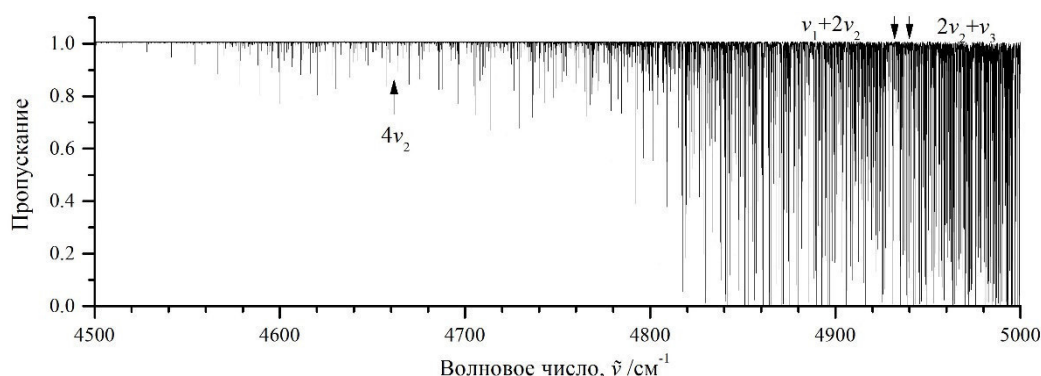


Рис. 1. Экспериментально зарегистрированный спектр молекулы H_2S в диапазоне $4500 - 5000 \text{ cm}^{-1}$

Экспериментальные спектры высокого разрешения были зарегистрированы на ИК-Фурье спектрометре Bruker IFS125HR при температуре 294 К, давлении 20 мбар, эффективной длине

поглощения 163 м и спектральном разрешении $0,01 \text{ см}^{-1}$. Полученный в результате экспериментальной регистрации спектр в диапазоне $4500 - 5000 \text{ см}^{-1}$ показан на рисунке 1.

Теоретические основы. Молекула H_2S является молекулой типа асимметричного волчка с величиной параметра асимметрии $k = (2B - A - C)/(A - C) \cong -0,532$. Группа симметрии данной молекулы изоморфна точечной группе симметрии C_{2v} . Три колебательные координаты, q_1, q_2, q_3 , такого типа молекул преобразуются при операциях симметрии по неприводимым представлениям A_1 (координаты q_1 и q_2) и B_1 (координата q_3) [3, 4]. Исследуемая полоса $4\nu_2$ является полосой A_1 -типа, и, следовательно, правила отбора имеют вид: $\Delta J = 0, \pm 1$; $\Delta K_a = \pm(2n + 1)$; $\Delta K_c = \pm(2m + 1)$.

Несмотря на то, что полоса $4\nu_2$ расположена отдельно от других полос первой гексады, существуют слабые резонансные взаимодействия между колебательно-вращательными состояниями колебательного состояния (040) и колебательных состояний (210) и (012), что приводит к определенному возмущению структуры состояния (040). Таким образом, для анализа экспериментальных данных была использована модель эффективного гамильтониана, который учитывает наличие резонансных взаимодействий и имеет следующий вид [5]:

$$H^{vib.-rot.} = \sum_{v,\tilde{v}} |v\rangle \langle \tilde{v}| H^{v,\tilde{v}} \quad (1)$$

Диагональные блоки гамильтониана в данном выражении, описывающие вращательную структуру невозмущенных колебательных состояний, имеют вид оператора Уотсона [5]:

$$\begin{aligned} H^{v,v} = & E^v + \left[A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v) \right] J_z^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v) J^2 + \frac{1}{2}(B^v - C^v) J_{xy}^2 \\ & - \Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_J^v J^4 - \delta_K^v [J_z^2, J_{xy}^2] - 2\delta_J^v J^2 J_{xy}^2 \\ & + H_K^v J_z^6 + H_{KJ}^v J_z^4 J^2 + H_{JK}^v J_z^2 J^4 + H_J^v J^6 + [J_{xy}^2, h_K^v J_z^4 + h_{JK}^v J^2 J_z^2 + h_J^v J^4] \\ & + L_K^v J_z^8 + L_{KK}^v J_z^6 J^2 + L_{JK}^v J_z^4 J^4 + L_{KJJ}^v J_z^2 J^6 + L_J^v J^8 \\ & + [J_{xy}^2, l_K^v J_z^6 + l_{KJ}^v J_z^4 J^2 + l_{JK}^v J^4 J_z^2 + l_J^v J^6]_+ + P_K^v J_z^{10} + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

где J_α ($\alpha = x, y, z$) являются компонентами оператора углового момента; $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$; $[\dots, \dots]_+$ обозначает антикоммутатор; E является центром полосы (колебательная энергия); A^v, B^v и C^v - вращательные постоянные, связанные с данным колебательным состоянием (v); $\Delta_K, \Delta_{JK}, \Delta_J$ и остальные параметры являются параметрами центробежного искажения различных порядков малости.

Недиагональный блок описывает резонансные взаимодействия типа Ферми или Кориолиса между обсуждаемыми колебательными состояниями. Оператор взаимодействия типа Ферми связывает колебательные состояния одной симметрии и имеет следующий вид:

$$H_F^{v,\tilde{v}} = {}^{v,\tilde{v}}F_0 + {}^{v,\tilde{v}}F_K J_z^2 + {}^{v,\tilde{v}}F_J J^2 + \dots + {}^{v,\tilde{v}}F_{xy} (J_x^2 - J_y^2) + \dots \quad (3)$$

Здесь ${}^{v,\tilde{v}}F_0$ является параметром чисто колебательного взаимодействия, все остальные параметры описывают колебательно-вращательные поправки к основному параметру Ферми-взаимодействия. Оператор взаимодействия типа Кориолиса S -типа связывает такие пары колебательных состояний (состояние $|v\rangle$ симметрии γ^v и состояние $|\tilde{v}\rangle$ симметрии $\gamma^{\tilde{v}}$), для которых выполняется условие $\gamma^v \otimes \gamma^{\tilde{v}} = B_1$:

$$H_C^{v,\tilde{v}} = iJ_y H_{v,\tilde{v}}^{(1)} + H_{v,\tilde{v}}^{(1)} iJ_y + [J_x, J_z]_+ H_{v,\tilde{v}}^{(2)} + H_{v,\tilde{v}}^{(2)} [J_x, J_z]_+ + \dots \quad (4)$$

где $H_{v,\tilde{v}}^{(i)}$ ($i = 1, 2, 3$) также являются операторами и могут быть записаны в общем виде:

$$H_{v,\tilde{v}}^{(i)} = \frac{1}{2} {}^{v,\tilde{v}}C^i + {}^{v,\tilde{v}}C_K^i J_z^2 + \frac{1}{2} {}^{v,\tilde{v}}C_J^i J^2 + {}^{v,\tilde{v}}C_{KK}^i J_z^4 + {}^{v,\tilde{v}}C_{KJJ}^i J_z^2 J^2 + \frac{1}{2} {}^{v,\tilde{v}}C_{JJ}^i J^4 + \dots \quad (5)$$

Результаты и обсуждение. Интерпретация переходов была выполнена методом комбинационных разностей. По результатам анализа зарегистрированного спектра нами было проинтерпретировано около

400 переходов полосы $4\nu_2$. Вращательные уровни основного колебательного состояния были рассчитаны с параметрами, взятыми из работы [6]. Максимальные значения квантовых чисел J и K , для найденных в спектре линий равны 17 и 8. На основе выполненного анализа переходов были получены 132 колебательно-вращательные энергии колебательного состояния (040), что примерно в 2,5 раз больше, чем было известно в литературе ранее [7]. В результате решения обратной спектроскопической задачи были определены параметры эффективного гамильтониана, который учитывает резонансные взаимодействия между исследуемыми полосами. В результате анализа получены 22 параметра полосы $4\nu_2$ и 6 параметров резонансных взаимодействий, которые приведены в таблице 1, что позволяет воспроизводить исходные экспериментальные данные со среднеквадратичным отклонением $d_{rms} = 3,5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ № 19-32-90069.

Таблица 1

Спектроскопические параметры колебательного состояния (040) и параметры резонансных взаимодействий молекулы H_2S (в см^{-1})

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
E	4661,672907(89)	$H_{JK} \cdot 10^5$	-0,3137(62)	${}^{1,2}F_{xy} \cdot 10$	0,301(37)
A	12,005769(37)	$H_J \cdot 10^5$	0,09267(77)	${}^{1,2}F_{JKxy} \cdot 10^5$	-0,327(22)
B	9,946827(30)	$h_K \cdot 10^5$	0,8283(34)	${}^{1,2}F_{Kxy} \cdot 10^3$	-0,102(15)
C	4,4841048(91)	$h_{JK} \cdot 10^5$	-0,1324(11)	${}^{1,2}F_{Jxy} \cdot 10^3$	0,184(15)
$\Delta_K \cdot 10^2$	0,85905(32)	$h_J \cdot 10^5$	0,04411(23)	${}^{1,3}C^2 \cdot 10$	0,2387(25)
$\Delta_{JK} \cdot 10^2$	-0,47561(33)	$L_K \cdot 10^8$	-4,33(13)	${}^{2,3}C^2 \cdot 10$	-0,8153(18)
$\Delta_J \cdot 10^2$	0,12187(13)	$L_{KKJ} \cdot 10^8$	4,32(19)		
$\delta_K \cdot 10^2$	0,05782(24)	$L_{JK} \cdot 10^8$	-0,682(82)		
$\delta_J \cdot 10^2$	0,057979(23)	$L_{JJK} \cdot 10^8$	-0,432(33)		
$H_K \cdot 10^5$	1,215(33)	$L_J \cdot 10^8$	0,00662(93)		
$H_{KJ} \cdot 10^5$	-0,2482(86)	$l_K \cdot 10^8$	-2,652(34)		

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ulenikov O.N., Liu A.-W., Bekhtereva E.S., et al. On the study of high-resolution rovibrational spectrum of H_2S in the region of 7300–7900 см^{-1} // Journal of Molecular Spectroscopy. – 2004. – V. 226., № 1. – P. 57-70.
2. Ulenikov O.N., Liu A.-W., Bekhtereva E.S., et al. High-resolution Fourier transform spectrum of H_2S in the region of the second hexade // Journal of Molecular Spectroscopy. – 2005. V. 234., № 2. – P. 270-278.
3. Макушкин Ю.С., Улеников О.Н., Чеглоков А.Е. // Симметрия и ее применения к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул: монография, Ч. 1. – Томск: Изд-во Том. Ун-та, 1990. – 248 с.
4. Макушкин Ю.С., Улеников О.Н., Чеглоков А.Е. // Симметрия и ее применения к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул: монография, Ч. 2. – Томск: Изд-во Том. Ун-та, 1990. – 234 с.
5. Watson J. K. G. Simplification of the molecular vibration-rotation hamiltonian // Molecular Physics. – 1968. – V 15. – P 479-490.
6. Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Lechuga-Fossat L., et al. The far-infrared spectrum of deuterated hydrogen sulfide: The ground state rotational constants of D_2^{32}S , D_2^{34}S , HD^{32}S , and HD^{34}S // Journal of Molecular Spectroscopy. – 1985. – V. 109., № 2. – P. 300-333.
7. Bykov A.D., Naumenko O.V., Smirnov M.A., et al. The infrared spectrum of H_2S from 1 to $5\mu\text{m}$ // Canadian Journal of Physics. – 1994. – V. 72. – P. 989-1000.